# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-235074

(43) Date of publication of application: 23.08.1994

(51)Int.CI.

C23C 28/00 C23C 4/10

(21)Application number: 05-325561

.

(22)Date of filing:

24.12.1993

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(72)Inventor: BELTRAN ADRIAN MAURICE

SHALVOY ROBERT SCOTT

LAU YUK-CHIU

(30)Priority

Priority number: 92 996920

Priority date : 29.12.1992

Priority country: US

# (54) FORMATION OF THERMAL BARRIER COATING

(57) Abstract:

PURPOSE: To form excellent thermal insulation coating by providing a first zirconia layer showing a columnar microstructure obtainable by preheating for a controlled metal substrate by plasma spraying method.

CONSTITUTION: The surface of a metal substrate 10 is provided with a metallurgical metallic bond layer 12. The surface of the metallic bond layer 12 is provided with an inside zorconia layer 14 composed of stabilized zirconia by an air plasma spraying method. This coating stage is controlled in such a manner that a dense columnar microstructure having low thermal resistance but extremely tightly adhered to the metallic bond layer 12 is formed by preheating for the substrate 10. After that, the operating conditions are changed, and the coating stage is continued.

by which an outside zirconia layer with a microstructure having 10 to 20% porosity and high thermal resistance is

10

### **LEGAL STATUS**

provided.

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-235074

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl.5

識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

C 2 3 C 28/00 4/10

Α

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-325561
----------	-------------

(22)出願日

平成5年(1993)12月24日

(31)優先権主張番号 996920 (32)優先日

1992年12月29日

(33)優先権主張国

米国(US)

(71)出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO

MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ

クタデイ、リバーロード、1番

(72)発明者 アドリアン・モーリス・ベルトラン

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ボール ストン・スパ、ピーサブル、アールディ

ー、ナンバー2(番地なし)

(74)代理人 弁理士 生沼 徳二

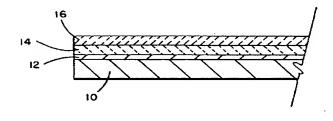
最終頁に続く

# (54)【発明の名称】 断熱被膜形成方法

## (57) 【要約】

【目的】 金属基体上に断熱被膜を形成するための方法 を提供する。

【構成】 (a) 金属基体10上に冶金的結合層12を設 置し、(b) 結合層上に第1のジルコニア層14を設置 し、次いで(c) 第1のジルコニア層上に第2のジルコニ ア層16を設置する工程を含む。工程(b) および(c) を 実施する際に基体の温度を制御することによって第1の ジルコニア層に実質的にゼロの有孔率を付与しかつ第2 のジルコニア層に約10~20%の有孔率を付与する。



10

20

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 金属基体上に冶金的結合層を設置 し、(b) 緻密な柱状のミクロ組織を示す第1のジルコニ ア層を前記結合層上に設置し、次いで(c) 10~20% の有孔率を有するミクロ組織を示す第2のジルコニア層 を前記第1のジルコニア層上に設置する工程を含むこと を特徴とする、金属基体上に断熱被膜を形成する方法。 【請求項2】 前記結合層がMCrA1Y合金(ただ

し、MはCo、Ni、Feまたはそれらの元素の組合せ である) から成る請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記工程(b) および(c) が空気プラズマ 溶射法を用いて実施される請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記工程(a) が溶射法を用いて実施され る請求項1記載の方法。

前記工程(b) に際し、前記基体が600 【請求項5】 °Fより高い温度に維持される請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記工程(a) に際し、前記基体が600 。Fより低い温度に維持される請求項1記載の方法。

前記工程(a) に際し、前記基体が600 【請求項7】 °Fより低い温度に維持される請求項5記載の方法。

【請求項8】 前記工程(b) および(c) が空気プラズマ 溶射法を用いて実施される請求項2記載の方法。

【請求項9】 前記基体が超合金から成る請求項1記載 の方法。

【請求項10】 前記第1のジルコニア層が約2~約2 0ミルの厚さを有する請求項1記載の方法。

【請求項11】 前記第2のジルコニア層が約10~約 45ミルの厚さを有する請求項1記載の方法。

【請求項12】 (a) 金属基体上に冶金的結合層を設置 し、(b) 前記結合層上に第1のジルコニア層を設置し、 次いで(c) 前記第1のジルコニア層上に第2のジルコニ ア層を設置する工程を含み、前記工程(b) および(c) を 実施する際に前記基体の温度を制御することによって前 記第1のジルコニア層に実質的にゼロの有孔率を付与し かつ前記第2のジルコニア層に約10%の有孔率を付与 することを特徴とする、金属基体上に断熱被膜を形成す るための方法。

【請求項13】 前記工程(b) に際し、前記基体が60 0°Fより高い温度に維持される請求項12記載の方

【請求項14】 前記工程(a) に際し、前記基体が60 0°Fより低い温度に維持される請求項12記載の方

【請求項15】 前記工程(a) に際し、前記基体が60 0°Fより低い温度に維持される請求項13記載の方

【請求項16】 前記結合層がMCrAIY合金(ただ し、MはCo、Ni、Feまたはそれらの元素の組合せ である) から成る請求項12記載の方法。

断熱被膜が形成されていることを特徴とするガスタービ ン部品。

2

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の分野】本発明は、工業用ガスタービン部品(た とえば、燃焼器ライナまたは内筒や移行部材)上の断熱 被膜の形成に関するものである。

### [0002]

【発明の背景】断熱被膜(TBC)は、大きい温度勾配 条件下で金属基体に耐酸化性および耐熱性を付与するた め、高温用途において広く使用されている。従来のTB Cは基体に付着した中間の金属結合層と安定化ジルコニ アの上層とから成っていて、各種の粉末溶射法により設 置されていた。ジルコニアは6~22重量%のイットリ アで相安定化することができるが、イットリアの代りに マグネシア、セリアまたは類似の酸化物を使用すること もできる。これらの被膜は、ひび割れの無い多孔質のミ クロ組織 (microstructure) を示すのが通例である。こ の種の処理は基体を僅かに予熱した状態で実施されるの であって、被膜の厚さは最大25~30ミルに制限され る。その上、ひび割れによる被膜の剥落および結合層と 初期ジルコニア層との界面における剥離のために熱サイ クル抵抗性の顕著な低下が認められる。

【0003】最近に至り、管理されたミクロ組織の使用 によって結合層に対するジルコニアの優れた密着性およ び熱サイクル抵抗性が達成された。これは、ジルコニア の設置に先立ち、基体を少なくとも600° Fに予熱す ることによって得られる。その結果、界面に対して垂直 なひび割れを予め形成させた緻密な柱状のジルコニア層 30 が生み出される。このようにすれば、100ミルまでの 厚さを有する厚いセラミック層の形成および保持が容易 に可能となるのである。

【0004】このような方法によって形成される初期ジ ルコニア層の管理は、断熱被膜の熱サイクル抵抗性にと って重要である。部分的には、かかる管理は作業パラメ ータの最適化および1パス当りの粉末注入速度の調節に よって達成されるが、その粉末注入速度は一般に従来の 処理方法によりも小さい。こうして形成された被膜は、 上記のごとき従来の多孔質被膜に比べ、単位厚さ当りの 40 熱伝導度が30~50%も高い。そのため、かかる被膜 の実効熱抵抗はそれの絶対厚さから想定される熱抵抗の 1/3 に過ぎないのである。

【0005】米国特許第4503130号明細書中に は、金属基体上にセラミック断熱層を設置するための別 の方法が開示されている。この方法によれば、結合層と 2つのセラミック上層(すなわち、緻密なセラミック層 および多孔質のセラミック層) との間に段階的なセラミ ック/金属層が形成される。米国特許第4613259 号明細書中には、キャリヤガス中における粉末流量を調 【請求項17】 請求項1記載の方法に従って表面上に 50 節するための装置が開示されている。この装置は、基体

10

上における段階的なセラミック/金属層の形成を制御す るために特に有用である。

#### [0006]

【発明の概要】本発明の目的は、制御された基体の予熱 によって得られる柱状のミクロ組織を示す初期ジルコニ ア層をプラズマ溶射法に従って設置することによって優 れた断熱被膜を形成することにある。かかる内側のジル コニア層は優れた密着性をもたらすが、引続いて作業条 件を工程内において円滑に変更することにより、管理さ れた有孔率および高い熱抵抗率を有する外側のジルコニ ア層が設置される。

【0007】一層詳しく述べれば本発明の目的は、通例 1500~2000平方インチの表面積にわたって断熱 被膜を必要とする工業用ガスタービンの大表面積部品

(たとえば、燃焼器ライナや移行部材) のために役立つ 原価効率の良い被覆方法を提供することにある。上記の ごときミクロ組織を示す二層断熱被膜の利点は、それが より小さい総合被膜厚さの下で最高度の熱サイクル抵抗 性および熱抵抗率を与えることである。これは製造サイ クルの時間および経費の低減をもたらす。特に外側のジ ルコニア層に関しては、上記のごとくにして多孔質のミ クロ組織を形成しかつ管理することがより簡単であるか ら、粉末溶射速度を増大させることによってサイクル時 間の一層の短縮を図ることもできる。

【0008】このように本発明の被覆方法によれば、金 属基体に対して冶金的に結合された耐酸化性かつ耐食性 の金属結合層に密着した(有孔率の段階的な変化を示 す) 2つの安定化ジルコニア層から成る熱抵抗の大きい 表面層が形成される。更に詳しく述べれば、内側の安定 化ジルコニア層を設置するために使用される空気プラズ マ溶射法は、小さい熱抵抗率を有するが、金属結合層に 対して極めて良く密着しかつ複合多層被膜系に最高度の 熱サイクル抵抗性を付与する緻密な柱状のミクロ組織を 生み出すように制御される。外側の安定化ジルコニア層 も空気プラズマ溶射法によって設置されるが、その際に は微小なひび割れおよび約10~20%の有孔率を有す る管理されたミクロ組織が生み出され、それによって該 層の熱抵抗率が高められる。

【0009】本発明の一側面に従って一般的に述べれ ば、(a) 金属基体上に冶金的結合層を設置し、(b) 緻密 な柱状のミクロ組織を示す第1のジルコニア層を前記結 合層上に設置し、次いで(c) 10~20%の有孔率を有 するミクロ組織を示す第2のジルコニア層を前記第1の ジルコニア層上に設置する諸工程から成ることを特徴と する、金属基体上に断熱被膜を形成するための方法が提 供される。

【0010】本発明の別の側面に従えば、上記の方法に 従って表面上に断熱被膜が形成されたことを特徴とする ガスタービン部品が提供される。本発明によれば、優れ 熱抵抗率を示す優れた断熱被膜が得られる。本発明のそ の他の目的および利点は、以下の詳細な説明を読めば自 ずから明らかとなろう。

### [0011]

【好適な実施の態様の詳細な説明】図1を見ると、本発 明の実施の一態様に従って形成された断熱被膜を有する 金属基体10が略示されている。かかる基体10は、た とえば、工業用ガスタービンエンジンを構成する大表面 積の超合金部品であり得る。更に詳しく述べれば、かか る部品10は通例1500~2000平方インチの表面 積にわたって断熱被膜を必要とする燃焼器ライナ、(燃 焼室とタービンとを連結する)移行部材またはその他の 大型部品であり得る。

【0012】上記の基体10には、金属結合層12が冶 金的に結合されている。かかる金属結合層12は、空気 または真空プラズマ溶射法および高速酸素・燃料(HV OF) 溶射法をはじめとする各種の溶射法によって適当 な厚さに設置することができる。かかる金属結合層12 は、MCrAlY合金(ただし、MはCo、Ni、Fe またはそれらの元素の組合せである)から成り得る。一 例を挙げれば、かかる金属結合層12は10~30重量 %のクロム、3~13重量%のアルミニウム、0.05 ~1. 0重量%のイットリウムまたはその他の希土類元 素、および残部のMから成っていればよい。

【0013】かかる金属結合層12上には、安定化ジル コニアから成る内側のジルコニア層14が空気プラズマ 溶射法によって設置されている。この被覆工程は、基体 の予熱により、低い熱抵抗率を有するが金属結合層12 に対して極めて良く密着する緻密な(すなわち、実質的 にゼロの有孔率を有する) 柱状のミクロ組織を生み出す ように制御される。なお、この被覆工程においては、内 側のジルコニア層14と金属結合層12との密着性を確 保するために(完全な金属部分から完全な非金属部分に まで段階的に変化する) 遷移層を形成する必要はない。 一層詳しく述べれば、緻密な柱状のミクロ組織を生み出 すため、先ず最初に基体は600°Fを越えかつ最高約 1200° Fもしくはそれ以上にまで達する温度に加熱 される。かかる内側のジルコニア層14の厚さは約2~ 約20ミルの範囲内にあることが好ましいが、それより 40 大きくてもよい。このような内側のジルコニア層14は 複合多層被膜系に最高度の熱サイクル抵抗性を付与す

【0014】内側のジルコニア層14を設置した後、作 業条件を変更して被覆工程を継続することにより、管理 された有孔率および高い熱抵抗率を有する外側のジルコ ニア層16が約10~約45ミルの厚さで設置される。 外側のジルコニア層16も空気プラズマ溶射法によって 設置されるが、その際には微小なひび割れおよび約10 ~20%の有孔率を有する管理されたミクロ組織が生み た密着性、熱サイクル抵抗性および耐酸化性並びに高い 50 出され、それによって該層の熱抵抗率が高められる。こ

れは、基体10を室温から約600°Fまでの範囲内の より低い温度に冷却することによって達成される。な お、被覆工程が連続して実施される結果、内側のジルコ ニア層14と外側のジルコニア層16との間には0~約 10%の有孔率を有する遷移帯域が形成される。

【0015】このように、内側のジルコニア層14およ び外側のジルコニア層16の設置前および設置中におい て基体10の温度を制御することにより、それらの層の 密度または有孔率を調節することができる。その結果、 金属結合層12に対する内側のジルコニア層14の密着 10 【図面の簡単な説明】 性を最高度に高めると共に、外側のジルコニア層16の 熱抵抗率を最高度に高めることができるのである。

【0016】上記のごときミクロ組織を示す二層断熱被 膜の利点は、それがより小さい総合被膜厚さの下で最高 度の熱サイクル抵抗性および熱抵抗率を与えることであ る。これは製造サイクルの時間および経費の低減をもた らす。特に外側のジルコニア層に関しては、上記のごと

くにして多孔質のミクロ組織を形成しかつ管理すること がより簡単であるから、粉末溶射速度を増大させること によってサイクル時間の一層の短縮を図ることもでき

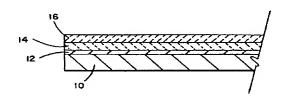
【0017】以上、現時点において最も実用的と考えら れる実施の態様に関連して本発明を説明したが、前記特 許請求の範囲によって規定される本発明の範囲から逸脱 することなしに様々な変更態様が可能であることは当業 者にとって自明であろう。

【図1】本発明の実施の一態様に従って断熱被膜で被覆 された金属基体の断面図である。

【符号の説明】

- 10 金属基体
- 12 金属結合層
- 14 内側のジルコニア層
- 16 外側のジルコニア層

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 ロバート・スコット・シャルボイ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ ィア、ウッドクレスト・ドライブ、48番

(72)発明者 ユクチュー・ロー

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ボール ストン・レイク、ブルース・スプリュー ス・レーン、22番